
Méthodes d'analyse en chimie

Titrages

Element imposé : Titrages potentiométriques

— Nicolas TAVERNIER —

Niveau et prérequis de la leçon

L2 – Suite à une UE d'électrochimie

Prérequis :

- Principe des titrages
- Bases d'électrochimie : réaction rédox, équation de Nernst, utilisation des courbes i-E.

Difficultés ?

BO (Chimie PC)

2.2 Cinétique des réactions d'oxydoréduction	
<p>Courbes courant-potentiel sur une électrode :</p> <ul style="list-style-type: none">- systèmes rapides et systèmes lents,- surtension,- nature de l'électrode,- courant limite de diffusion,- vagues successives,- domaine d'inertie électrochimique du solvant.	<p>Mettre en œuvre un protocole expérimental de tracé ou d'utilisation de courbes courant-potentiel.</p> <p>Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant.</p> <p>Reconnaître le caractère lent ou rapide d'un système à partir de courbes courant-potentiel.</p>
	<p>Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion.</p> <p>Relier qualitativement, ou quantitativement à partir des courbes courant-potentiel, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif, au nombre d'électrons échangés et à la surface immergée de l'électrode.</p>

Plan

Introduction

- I. Généralités sur les titrages potentiométriques
- II. Titrages potentiométriques à courant nul
- III. Titrages potentiométriques à courant imposé

Introduction

Bouillie bordelaise

Dans le cadre d'un contrôle qualité, comment déterminer la fraction en cuivre dans la bouillie bordelaise par une méthode électrochimique de titrage ?



I. Généralités sur les titrages potentiométriques

a) Introduction

Titrages potentiométriques \Rightarrow réaliser une réaction en solution pour déterminer le titre (la concentration) de la solution inconnue. \neq dosage potentiométrique

Mettre en œuvre une réaction acido-basique, d'oxydoréduction, de complexation, de précipitation.

Méthode électrochimique de dosage

parler du choix de l'électrode pour quel titrage.

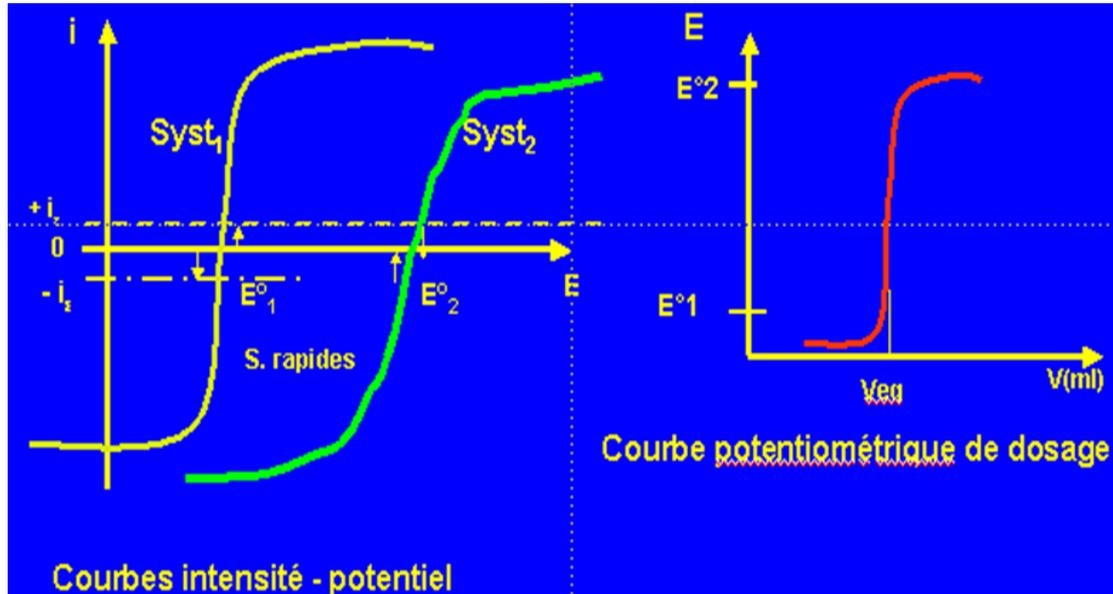
$I = \text{cste}$ et $E = f(C)$ (mesure de potentiel)

- titrage potentiométrique à courant nul : systèmes rapides
- titrage par potentiométrie à courant imposé : systèmes rapides et lents

Avantage : investissement minimal et très faible.

I. Généralités sur les titrages potentiométriques

b) Courbes i-E et courbe potentiométrique de dosage



Hypothèses :

- Les systèmes redox sont supposés rapides.
- régime stationnaire (solution agitée).

II. Titrages potentiométriques à courant nul

a) Protocole expérimental

Dosage des ions cuivre (II) par iodométrie dans une solution S_0 de bouillie bordelaise à 10 g.L^{-1} .

Préparation : dans une fiole jaugée de 1,00 L, on introduit 10,0 g de bouillie bordelaise ; de l'eau permutée permet de remplir la fiole jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue n'est pas homogène. On filtre le mélange. Soit S_0 le filtrat.

Dans un bécher, introduire une prise d'essai $V = 25,0 \text{ mL}$ de la solution S_0 . Ajouter 30 mL d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ (\text{aq}) + \text{I}^- (\text{aq})$) à 100 g.L^{-1} ($0,600 \text{ mol.L}^{-1}$). Attendre 10 minutes.

Titre par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+ (\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{aq})$) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions thiosulfate.

II. Titrages potentiométriques à courant nul

b) Construction de la courbe de titrage

Potentiels standards à 298K :

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = 0,88\text{V}$$

$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54\text{V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08\text{V}$$

Nernst \rightarrow pour les systèmes rapides

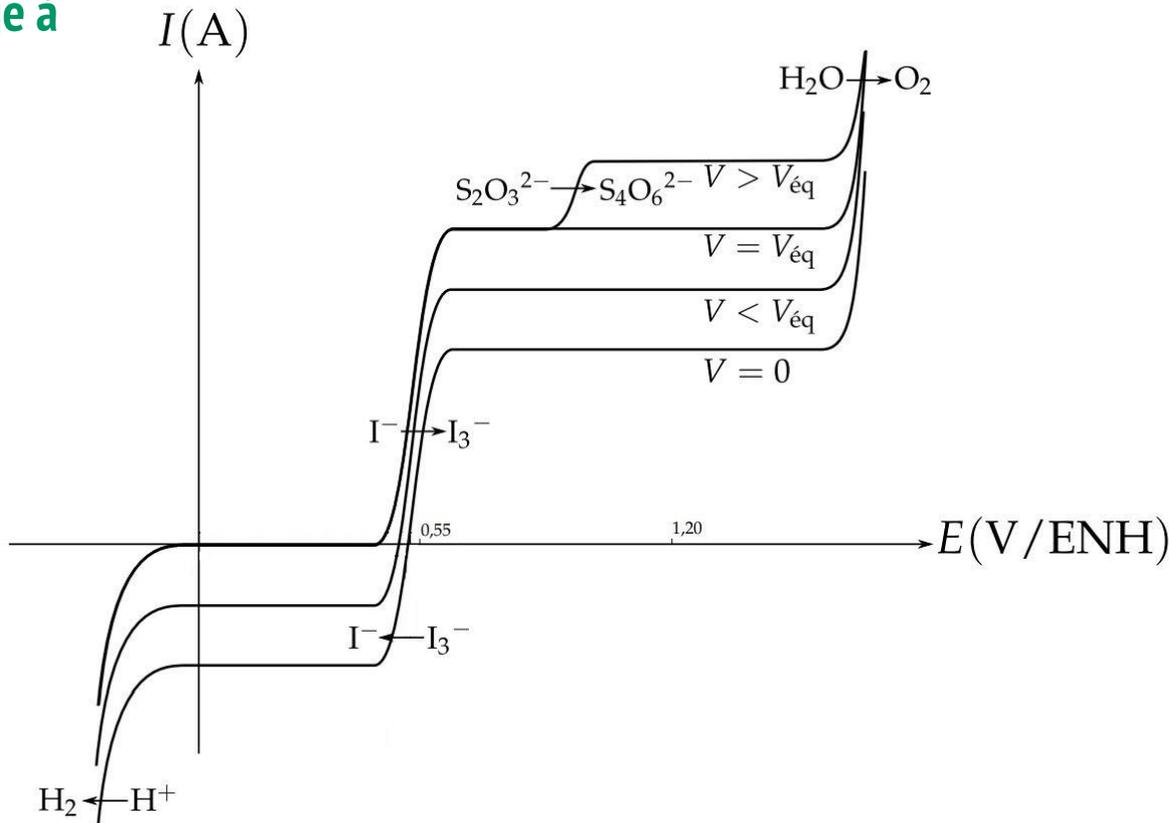
La méthode colorimétrique n'est pas toujours adaptée au dosage du cuivre (II) : solutions sont trop peu concentrées ou parce que l'équivalence n'est pas détectable facilement visuellement.

Les méthodes potentiométriques peuvent s'avérer pour des concentrations pas trop faibles (supérieures ou égales à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) des méthodes de choix.

III. Titrages potentiométriques à courant imposé

a) Pourquoi un titrage à courant imposé ?

En réalité les ions tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) ne sont pas électroactifs dans l'eau sur électrode de platine, le couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ est très lent en oxydation sur électrode de platine.

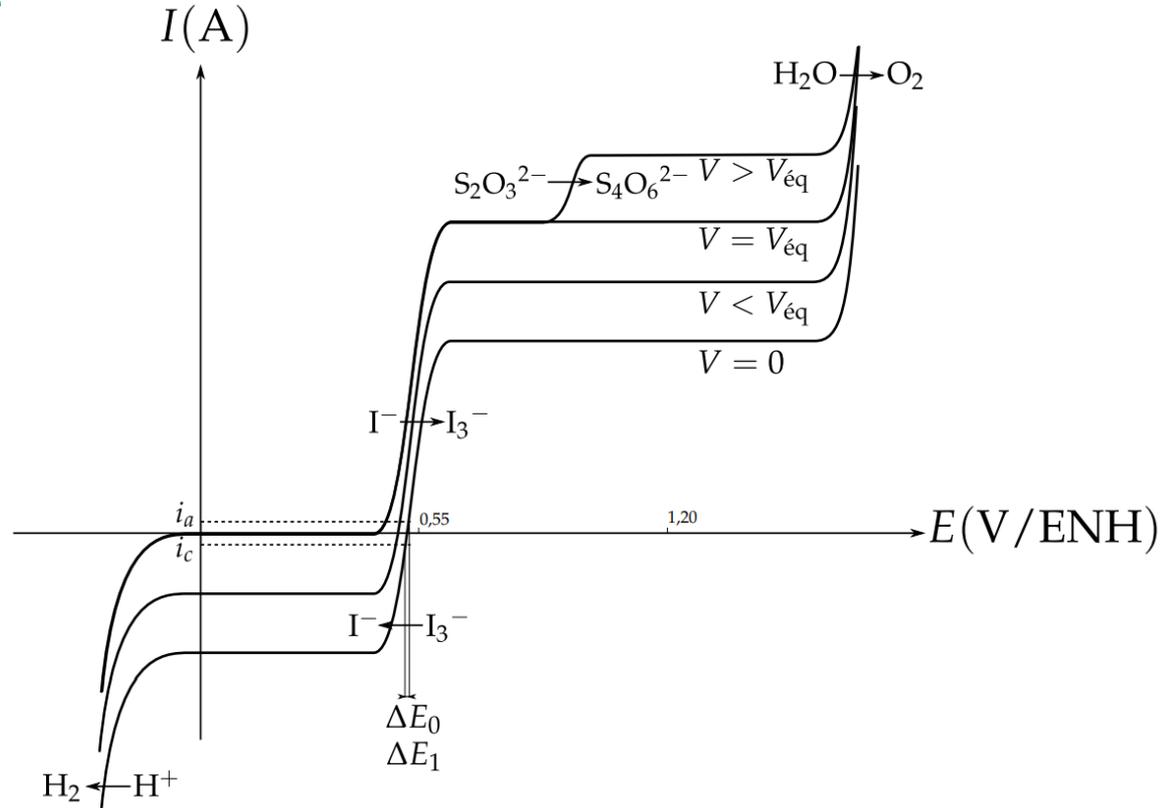


III. Titrages potentiométriques à courant imposé

a) Protocole expérimental

On introduit dans le bécher 2 électrodes de platine dans lesquelles circule un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. L'une des électrodes joue le rôle d'anode et l'autre de cathode. La différence de potentiel ΔE entre ces deux électrodes est mesurée au cours du titrage.

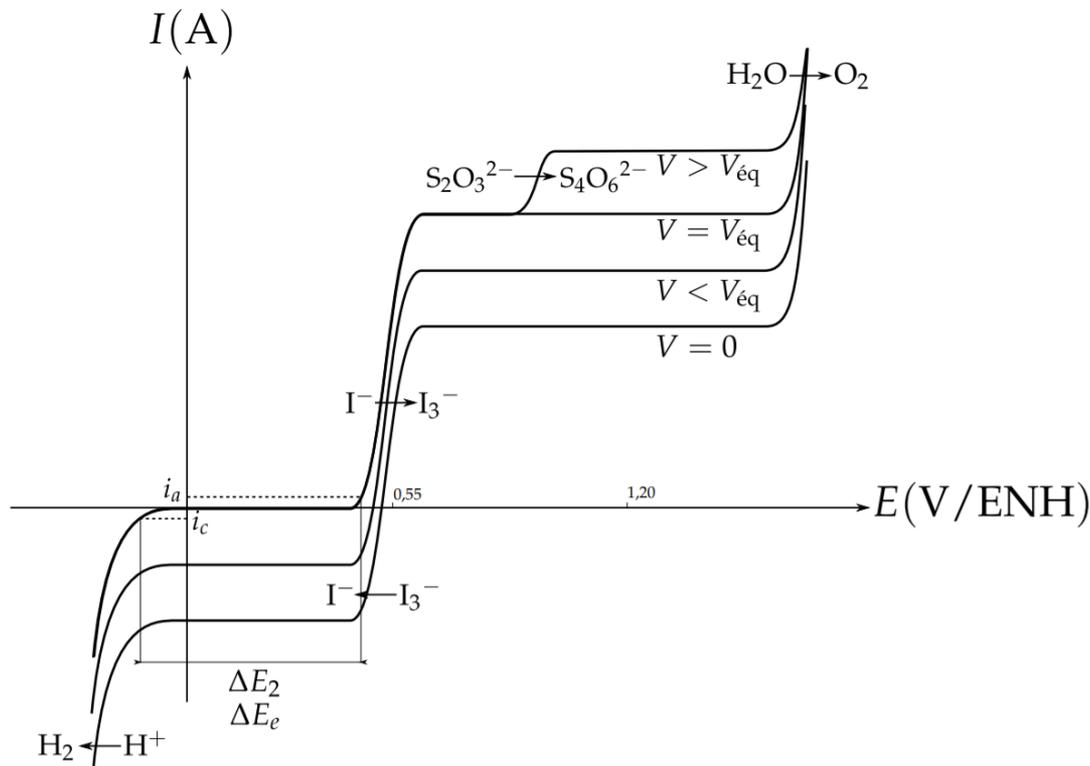
Le courant imposé faible \Rightarrow quantités électrolysées faibles devant les quantités initiales de chacun des réactifs.



Pas d'électrode de référence ! Intérêt : différence de potentiel entre les deux électrodes.

III. Titrages potentiométriques à courant imposé

b) Exploitation des résultats

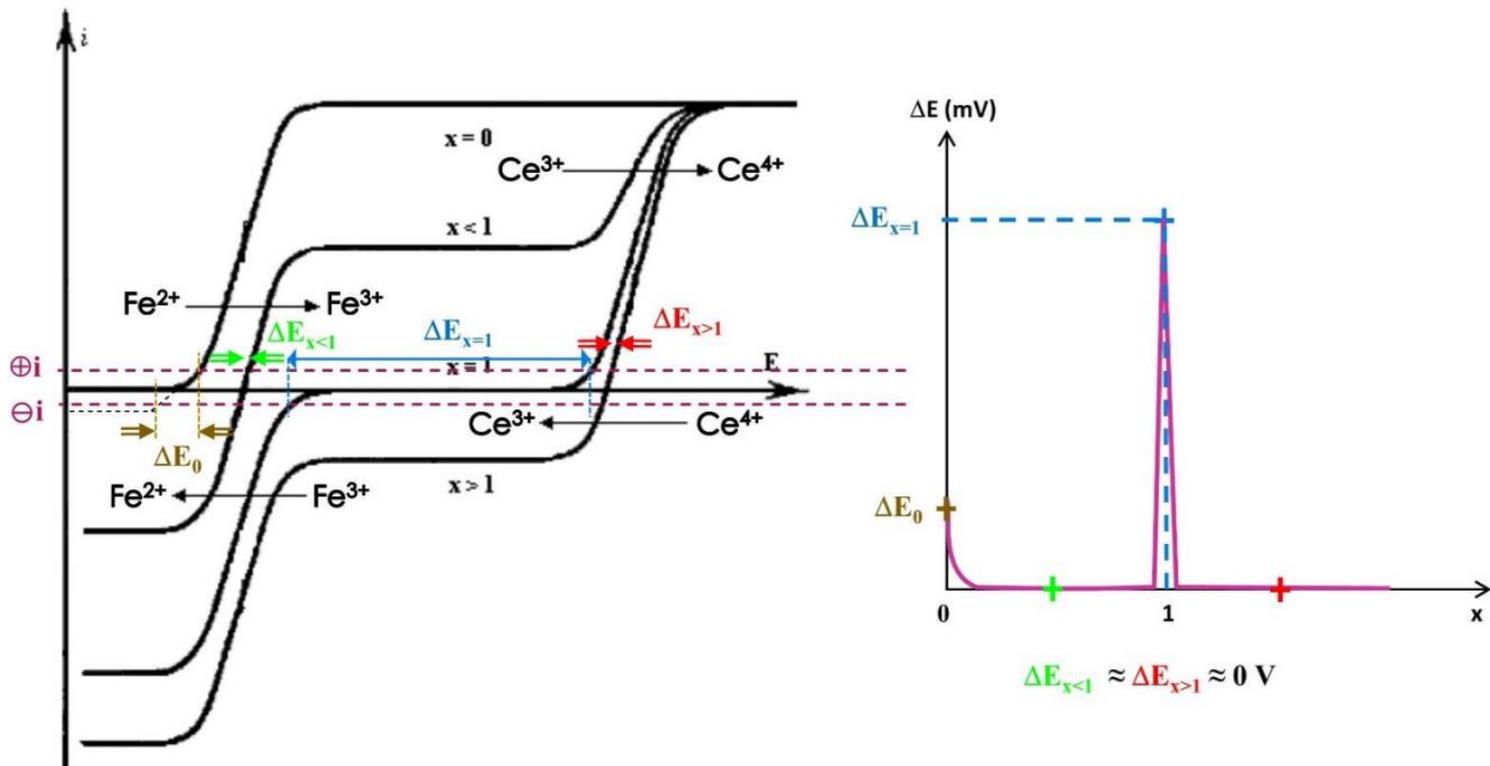


Expérimentalement,
 $V_{\text{éq}} = 12,4 \text{ mL}$

III. Titrages potentiométriques à courant imposé

c) Un autre exemple

Titrage du fer (II) par le cérium (IV). Dans ce cas, l'équivalence est repérée par un maximum de la différence de potentiel.



Conclusion

Potentiométrie à courant nul		Potentiométrie à courant imposé (non nul)	
2 électrodes		2 électrodes	
1 indicatrice 1 référence	2 indicatrices de nature différente	1 indicatrice 1 référence	2 indicatrices de même nature
Dosage Titration	Titration	Analyse qualitative	Titration
Voltmètre		Générateur de courant	
Avantages : analyse rapide, non destructive. Inconvénient : peu précis.		Avantages : analyse rapide et précise, possibilité d'étudier des systèmes non étudiables à courant nul. Inconvénient : modification de la composition de la solution.	

Bibliographie

[1] Miomandre, *Électrochimie*, Dunod

[2] Site internet : chimieanalytique.com/potentiometrie

Inspiré du sujet de la composition de chimie du CAPES 2010